

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 28 JUN 2000

EPO - Munich

08. Juni 2000

09/913573

Bescheinigung

Die Hoechst Trespaphan GmbH in Neunkirchen/Deutschland hat eine Patent-
anmeldung unter der Bezeichnung

"Biaxial orientierte Folie für die Herstellung von Keramikkondensatoren"

am 20. April 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-
chen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 08 L und C 08 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 29. Mai 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 17 790 2

0212700

Zusammenfassung:

Biaxial orientierte Folie für die Herstellung von Keramikkondensatoren

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Mehrschichtfolie als Trägerfolie bei der Herstellung eines Keramikkondensators wobei, die Mehrschichtfolie aus einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht A besteht, wobei die Deckschicht A ein Propylenpolymeres und mindestens ein unverträgliches Polyolefin enthält

15

Propylen-Copolymere oder ein Cycloolefinpolymer oder ein syndiotaktisches Polymer ist und die Oberfläche der Deckschicht A einer größeren Rauheit als die gegenüberliegende Oberfläche der Folie aufweist und die Folie mit einer keramischen Beschichtung auf der glatteren Oberfläche der Folie versehen wird und diese Beschichtung getrocknet und anschließend von der Trägerfolie getrennt wird.

Biaxial orientierte Folie für die Herstellung von Keramikkondensatoren

Die Erfindung betrifft eine biaxial orientierte Mehrschichtfolie aus Polyolefin, welche als Trägerfolie für keramische Schichten verwendet wird. Die Erfindung
5 betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Keramikkondensatoren.

10 Keramikcondensatoren sind Kondensatoren, bei welchen das Dielektrikum aus keramischen Schichten besteht. Zur Herstellung dieser Kondensatoren wird zunächst ein keramisches Ausgangsmaterial, im allgemeinen ein Keramikpulver, mit geeigneten Löse- und Bindemittel zu einer hochviskosen Masse verarbeitet. Diese Masse wird in nachfolgenden Verfahrensschritten zu dünnen Schichten weiterverarbeitet, welche anschließend mit einer Metallschicht (Kondensatorelektroden) versehen werden. Diese so belegten keramischen Schichten werden formatiert, gestapelt, gepreßt und abschließend bei erhöhten
15 Temperaturen gebrannt, um die Keramik zu sintern. Aus diesen Rohlingen werden durch anschließende elektrische Kontaktierungen der Elektroden und Einschließen in einen Kunstharzüberzug der verwendungsfähige Kondensator hergestellt (Spektrum der Wissenschaft September 1988, Seite 88 ff).

20 Die keramischen Schichten können aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Geeignete keramische Materialien sind im Stand der Technik bekannt, wie beispielsweise Metalloxide und/oder -titanate, z.B. Bariumtitanat, Magnesiumsilikat, Titandioxid, Wismutoxid sowie Mischungen derselben. Diese Keramiken zeichnen sich durch hohe Dielektrizitätskonstanten aus.

25

Zur Herstellung der keramischen Schichten, die zum Kondensator weiterverarbeitet werden, sind verschiedene Verfahren bekannt. Beispielsweise wird die hochviskose, keramische Beschichtungsmasse zunächst auf ein geeignetes flexibles Substrat aufgetragen und getrocknet. Dieses Substrat muß in
30 späteren Verarbeitungsschritten wieder entfernt werden, wobei die so erhaltene keramische Schicht oder Folie beim Ablösen nicht beschädigt werden darf. Im

Stand der Technik ist es bekannt, für diese Zwecke Papier, Polyesterfolie oder Polypropylenfolie zu verwenden.

5 JP 06305041 A beschreibt eine orientierte, mehrschichtige Folie mit einer Polypropylen-Basissschicht und Ethylen-Propylen-Copolymerdeckschichten, deren Oberflächenrauheit R_a im Bereich von 0,08 bis 0,5 μm liegen soll. Die Rauheiten der beiden Oberflächen sollen sich um nicht mehr als 0,1 μm unterscheiden. Die auf dieser Folie erzeugten keramischen Schichten können nur bei niedrigen Temperaturen getrocknet werden, da ansonsten die Haftung der Keramikschicht

Keramikfolie erzeugt werden.

15 JP 01196111 A beschreibt eine einschichtige orientierte Polypropylenfolie, welche Polydimethylsiloxan als Trennmittel gegenüber der Keramikschicht enthält. Das Polydimethylsiloxan kann jedoch teilweise auf die Oberfläche der Keramikschicht übertragen werden und verschlechtert dort die Haftung der Metallbeläge auf dieser Oberfläche.

20 JP 60206620 H beschreibt eine Folie aus einer Mischung, welche Polypropylen, Polymethylpenten und HDPE enthält. Die Folie soll gute Trenneigenschaften und Oberflächenrauheit durch das HDPE aufweisen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine Folie zur Verfügung zu stellen, welche als Trägerfolie für keramische Schichten geeignet sein soll. 25 Einerseits soll eine ausreichende Haftung zwischen der Folie und der keramischen Schicht gegeben sein, damit das keramische Material gut aufgetragen und die beschichtete Folie gewickelt werden kann. Gleichzeitig muß die Keramikschicht nach dem Trocknen von der Folie gelöst werden können, ohne daß Beschädigungen der Keramikschicht, insbesondere deren Oberfläche, entstehen. 30 Hinsichtlich der Keramikschicht wird gefordert, daß diese nach dem Ablösen von der Folie eine möglichst glatte Oberfläche aufweisen muß.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Verwendung einer polyolefinischen, orientierten Mehrschichtfolie als Trägerfolie bei der Herstellung eines Keramikkondensators gelöst, wobei

- 5 • die Mehrschichtfolie aus einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht A besteht, wobei die Deckschicht A ein Propylenpolymeres und mindestens ein unverträgliches Polyolefin enthält, und das unverträgliche Polyolefin ein LDPE, HDPE, MDPE, Ethylen-Propylen-Copolymere oder ist und
- 10 • die Oberfläche der Deckschicht A einer größeren Rauheit als die andere Oberfläche der Folie aufweist und
- die Folie mit einer keramischen Beschichtung auf der glatteren Oberfläche der Folie versehen wird und diese Beschichtung getrocknet und anschließend von der Trägerfolie getrennt wird.

15

Die Basisschicht der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie besteht im wesentlichen aus einem Polyolefin, vorzugsweise aus einem Propylenpolymer und gegebenenfalls zugesetzten Additiven in jeweils wirksamen Mengen. Die Basisschicht enthält im allgemeinen mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis <100 Gew.-% des Polyolefins.

20

Das Polypropylenpolymere enthält zum überwiegenden Teil (mindestens 90 %) Propylen und besitzt einen Schmelzpunkt von 140 °C oder höher, vorzugsweise 150 bis 170 °C. Isotaktisches Polypropylen mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 25 6 Gew.-% und weniger, Copolymere von Ethylen und Propylen mit einem Ethylengehalt von 5 Gew.-% oder weniger, Copolymere von Propylen mit C₄-C₈- α -Olefinen mit einem α -Olefingehalt von 5 Gew.-% oder weniger stellen bevorzugte Propylenpolymere für die Basisschicht dar, wobei isotaktisches Polypropylen besonders bevorzugt ist. Das Propylenpolymere der Basisschicht hat im allgemeinen 30 einen Schmelzflußindex von 0,5 g/10 min bis 15 g/10 min, vorzugsweise 3 g/10 min bis 8 g/10 min, bei 230 °C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53 735). Die

angegebenen Gewichtsprozente beziehen sich auf das jeweilige Copolymer.

Die auf der Oberfläche der Basisschicht angeordnete Deckschicht A enthält ein Propylenpolymere und mindestens ein unverträgliches Polyolefin. Das
 5 unverträgliche Polyolefin ist in der Deckschicht im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-% enthalten. Das Propylenpolymere ist in einer Menge von 70 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 99 Gew.-%, insbesondere 85 bis 97 Gew.-% enthalten. Gegebenenfalls kann die Deckschicht zusätzlich Additive in jeweils wirksamen
 10 Mengen enthalten.

Das Propylenpolymere der Deckschicht A enthält zum überwiegenden Teil (mindestens 90 %) Propylen und besitzt einen Schmelzpunkt von 120 °C oder höher, vorzugsweise 140 bis 170 °C. Isotaktisches Polypropylen mit einem
 15 n-heptanlöslichen Anteil von 6 Gew.-% und weniger, Copolymere von Ethylen und Propylen mit einem Ethylengehalt von 10 Gew.-% oder weniger, Copolymere von Propylen mit C₄-C₈- α -Olefinen mit einem α -Olefingehalt von 5 Gew.-% oder weniger stellen bevorzugte Propylenpolymere für die Deckschicht A dar, wobei isotaktisches Propylenhomopolymer besonders bevorzugt ist. Das Propylenpolymere der Deckschicht hat im allgemeinen einen Schmelzflußindex von
 20 0,5 g/10 min bis 15 g/10 min, vorzugsweise 3 g/10 min bis 10 g/10 min, bei 230 °C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53 735). Die angegebenen Gewichtsprozente beziehen sich auf das jeweilige Copolymer. Der MFI des Deckschichtpolymeren sollte mindestens genauso groß, im allgemeinen höher (ca. 25 bis 100%) als der
 25 MFI der Basisschicht liegen.

Unverträgliche Polyolefine sind solche, die mit dem Polypropylen der Deckschicht A nicht vollständig mischbar sind und eine separate Phase bilden. Diese Unverträglichkeit verursacht eine gewisse Rauheit der Oberfläche, die
 30 für die vorliegende Erfindung erwünscht ist. Geeignete unverträgliche Polyolefine sind HDPE, MDPE, LDPE oder syndiotaktische Polypropylene oder

Cycloolefinpolymere.

Für die Erfindung sind high density polyethylene (HDPE) bevorzugt, welche einen Schmelzflußindex MFI, gemessen nach ISO 1133 bei 21,6 N/190 °C, im Bereich von 0,1 bis 2,0 g/10 min, vorzugsweise von 0,5 bis 1,5 g/10 min und eine Dichte, gemessen bei 23 °C nach DIN 53 479, Verfahren A, oder ISO 1183, im Bereich von 0,935 bis 0,97 g/cm³, vorzugsweise 0,94 bis 0,96 g/cm³ und einen Schmelzpunkt, gemessen mit DSC (Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 °C/min), zwischen 120 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 125 und 135 °C, haben.

Für die Erfindung sind medium density polyethylene (MDPE) bevorzugt, welche einen Schmelzflußindex MFI, gemessen nach ISO 1133 bei 21,6N/190 °C, im Bereich von 0,1 bis 3,0 g/10 min, vorzugsweise von 0,6 bis 1,5 g/10 min und eine Dichte, gemessen bei 23 °C nach DIN 53 479, Verfahren A, oder ISO 1183, im Bereich von 0,925 bis 0,94 g/cm³, vorzugsweise 0,925 bis 0,935 g/cm³ und einen Schmelzpunkt, gemessen mit DSC (Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 °C/min), zwischen 115 und 145 °C, vorzugsweise zwischen 115 und 130 °C, haben.

Für die Erfindung sind low density polyethylene (LDPE) bevorzugt, welche einen Schmelzflußindex MFI, gemessen nach ISO 1133 bei 21,6 N/190 °C, im Bereich von 0,1 bis 3,5 g/10 min, vorzugsweise von 0,5 bis 2,0 g/10 min und eine Dichte, gemessen bei 23 °C nach DIN 53 479, Verfahren A, oder ISO 1183, im Bereich von 0,91 bis 0,925 g/cm³, vorzugsweise 0,915 bis 0,925 g/cm³ und einen Schmelzpunkt, gemessen mit DSC (Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 °C/min), zwischen 110 und 135 °C, vorzugsweise zwischen 110 und 125 °C, haben.

Cycloolefinpolymere (COP) sind Homopolymerisate, welche nur aus einer Art von Cycloolefinen aufgebaut sind, oder Copolymerisate, welche aus Cyclo-

olefinen und Comonomeren aufgebaut sind (COC), wobei der Comonomeranteil höchsten 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Cycloolefinpolymeren, beträgt. Cycloolefine sind einfach oder mehrfach ungesättigte polycyclische Ringsysteme wie Cycloalkene, Bicycloalkene, 5 Tricycloalkene oder Tetracycloalkene. Die Ringsysteme können einfach oder mehrfach substituiert sein.

Von den vorstehend beschriebenen COP sind solche bevorzugt, die aus monoalkylierten oder unsubstituierten Cycloolefinen aufgebaut sind.

Polydimethyl-octahydronaphthalin, Polycyclopenten und Poly(5-methyl)norbornen. Die Cycloolefinpolymere können auch verzweigt sein. Derartige Produkte können Kamm- oder Sternstrukturen aufweisen.

15 Gegebenenfalls können die vorstehend beschriebenen Cycloolefine auch mit Comonomeren copolymerisiert werden. Diese Cycloolefincopolymere (COC) enthalten bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 35 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des COC, Comonomer. Als Comonomere sind Olefine mit 2 bis 6 C-Atomen, insbesondere Ethylen und Butylen 20 bevorzugt.

Die Herstellung der Cycloolefinpolymere kann mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren erfolgen. Herstellverfahren sind beispielsweise in DD-A-109 225, EP-A-0 407 870 und EP-A-0 485 893 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich 25 Bezug genommen wird.

Syndiotaktische Polypropylene sind Homo- oder Copolymere mit einem Propylengehalt von mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 80 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 95 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das 30 Gesamtgewicht des Polymeren. Der Propylenanteil des Polymeren besitzt eine Isotaxie von <15%, insbesondere <6%. Die mittlere Sequenzlänge der

syndiotaktischen Sequenzen sind >20%, vorzugsweise >25%. Als Comonomere des Copolymers eignen sich Olefine mit 2 bis 8 C-Atomen, worunter Ethylen und/oder Butylene bevorzugt sind.

- 5 Das Polypropylen und das unverträgliche Polyolefin werden als Mischung oder als Blend eingesetzt. Unter Mischungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind mechanische Mischungen zu verstehen, welche aus den Einzelkomponenten hergestellt werden. Im allgemeinen werden hierzu die einzelnen Bestandteile als gepreßte Formkörper kleiner Größe, z. B. linsen- oder kugelförmiges Granulat, zusammengesüttet und mit einer geeigneten Rüttelvorrichtung mechanisch
10 gemischt.

- Ein Blend im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein legierungsartiger Verbund der einzelnen Komponenten, welcher nicht mehr in die ursprünglichen Bestand-
15 teile zerlegt werden kann. Ein Blend weist Eigenschaften wie ein homogener Stoff auf und kann entsprechend durch geeignete Parameter charakterisiert werden.

- Erfindungsgemäß ist die Oberfläche der Deckschicht A rauher als die gegenüberliegende Folienoberfläche. Es wurde gefunden, daß eine rauhere
20 Oberfläche wesentlich für das Verarbeitungverhalten der Folie bei der erfindungsgemäßen Verwendung ist. Durch die glatte gegenüberliegende Oberfläche C neigt die Folie zum Verblocken. Darüber hinaus ist das Wickelverhalten bei glatter Oberfläche äußerst problematisch. Nach dem Stand der Technik werden zur Behebung derartiger Probleme Antiblockmittel in eine der
25 Deckschichten eingearbeitet. Es wurde gefunden, daß die Einarbeitung von Antiblockmitteln in die Deckschicht A für die erfindungsgemäße Verwendung nachteilig ist. Es wurde festgestellt, daß Ausführungsformen mit Antiblockmitteln in der Deckschicht A zu beschädigten Keramiksichten führen, da die Antiblockmittel der Deckschicht A beim Aufwickeln der beschichteten Folie
30 Abdrücke in der Keramiksicht hinterlassen oder auf diese übertragen werden können. Derartig beschädigte Keramiksichten können nicht mehr für die

Herstellung von Kondensatoren verwendet werden.

Um ohne Antiblockmittel die Verarbeitung der Folie zu ermöglichen und Beschädigungen der keramischen Schicht zu vermeiden, wird erfindungsgemäß
5 eine Oberflächenrauheit der Deckschicht A über eine Mischung aus Polypropylen und unverträglichen Polyolefinen erzeugt. Überraschenderweise ist die so erzeugte Oberflächenstruktur ausreichend rau, um trotz glatter gegenüberliegender Oberfläche die Folie gut zu verarbeiten. Die Folie läßt sich problemlos Auf- und Abwickeln, ohne daß das in der Deckschichtmatrix

Im Gegensatz zu den üblicherweise eingesetzten anorganischen Pigmenten zur Erzielung einer bestimmten Oberflächenrauheit, führt die Struktur der rauhen Oberfläche der erfindungsgemäßen Folie (insbesondere aufgrund der geringen
15 Härte des unverträglichen Polymers) zu keinerlei Beschädigungen bzw. Oberflächendeformationen der Keramikschicht beim Auf- und Abwickeln. Die erfindungsgemäße Verwendung ermöglicht somit die Herstellung dünner Keramikschichten, die eine wünschenswerte glatte Oberfläche haben und keine Fehlstellen oder sonstige Beschädigungen aufweisen.

20 Die Dicke der Deckschicht A ist größer als $0,3\text{ }\mu\text{m}$ und liegt vorzugsweise im Bereich von $0,4$ bis $3\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise $0,6$ bis $1,5\text{ }\mu\text{m}$.

Erfindungsgemäß ist die gegenüberliegende Oberfläche der Folie glatter als die
25 Oberfläche der Deckschicht A. Diese glatte Oberfläche kann die Oberfläche der Basisschicht sein. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Folie eine zweite Deckschicht C auf, durch welche die glattere Oberfläche ausgebildet wird.

Die Deckschicht C besteht im wesentlichen aus einem Polyolefin, vorzugsweise
30 aus einem Propylenpolymer und gegebenenfalls zugesetzten Additiven in jeweils wirksamen Mengen. Die Deckschicht C enthält im allgemeinen mindestens 90

Gew.-%, vorzugsweise 95 bis <100 Gew.-% des Polyolefins.

Beispiele für derartige olefinische Polymere sind

- 5 Propylenhomopolymer oder
- ein Copolymer von
 - Ethylen und Propylen oder
 - Ethylen und Butylen-1 oder
 - Propylen und Butylen-1 oder
- 10 ein Terpolymer von
 - Ethylen und Propylen und Butylen-1 oder

wobei insbesondere

- statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit
 - einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis
 - 8 Gew.-%, oder
- 15 statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit
 - einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%,
- jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder
- 20 statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit
 - einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und
 - einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%,
 - jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren
- 25 bevorzugt sind.

- Geeignete Propylenhomopolymere enthalten zum überwiegenden Teil (mindestens 90 %) Propylen und besitzen einen Schmelzpunkt von 140 °C oder höher, vorzugsweise 150 bis 170 °C, wobei isotaktisches Homopolypropylen
- 30 mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 6 Gew.-% und weniger, bezogen auf das isotaktische Homopolypropylen, bevorzugt ist. Das Homopolymere hat im

allgemeinen einen Schmelzflußindex von 0,5 g/10 min bis 15 g/10 min, vorzugsweise 1,5 g/10 min bis 10 g/10 min, bei 230 °C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53 735).

- 5 Die in der Deckschicht C eingesetzten vorstehend beschriebenen Co- und/oder Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140 °C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230 °C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53 735) gemessen.

- 15 Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung wird die glattere Oberfläche der Deckschicht C mit einer keramischen Beschichtung versehen. Es wurde gefunden, daß die polyolefinische Oberfläche eine hinreichende Haftung aufweist, um darauf eine dünne Schicht aus keramischen Material aufzubringen. Gleichzeitig ist die Haftung zwischen der Oberfläche der Folie und der keramischen Schicht jedoch gering genug, um nach entsprechenden Trocknungs- und/oder Verarbeitungsschritten die Trägerfolie von der keramischen Schicht zu trennen, ohne die so erzeugte Keramikschrift zu beschädigen. Ausführungsformen mit einer Homopolymerdeckschicht haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen, da diese eine höhere Temperaturbeständigkeit als Co- oder Terpolymerschichten aufweisen und dadurch höhere Trocknungs- und/oder Verarbeitungstemperaturen bei der Herstellung der Keramikschrift ermöglichen. Zusätzlich wurde gefunden, daß sich die Keramikschrift problemloser von der Trägerfolie mit einer Homopolymerdeckschicht trennen läßt.

- 25 Die Deckschicht C kann übliche Neutralisationsmittel, Stabilisatoren, gegebenenfalls Antistatika und Gleitmittel enthalten. Es ist wesentlich für die erfindungsgemäße Verwendung, daß die Deckschicht C keine Antiblockmittel enthält, welche die Oberflächenrauheit erhöhen. Die erhöhte Oberflächenrauheit würde auf die Oberfläche der Keramikschrift beim Beschichten übertragen werden. Die Keramikschriften sollen jedoch für die Verwendung als Dielektrikum
- 30

eine möglichst glatte Oberfläche aufweisen, um Fehlstellen und Lufteinschlüsse zu vermeiden. Darüber hinaus wurde gefunden, daß die Antiblockmittelteilchen beim Ablösen der Trägerfolie in der Keramikschicht stecken bleiben! Dies ist äußerst unerwünscht, da die Antiblockteilchen in der Keramikschicht zu elektrischen Fehlstellen und Lufteinschlüssen führen.

Die Dicke der Deckschicht C ist größer als $0,3\text{ }\mu\text{m}$ und liegt vorzugsweise im Bereich von $0,4$ bis $3\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise $0,6$ bis $1,5\text{ }\mu\text{m}$.

Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyolefin-Mehrschichtfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatz. Sie beträgt 6 bis $70\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise 10 bis $50\text{ }\mu\text{m}$, wobei die Basisschicht etwa 50 bis 98% der Gesamtfoliendicke ausmacht.

Um bestimmte Eigenschaften der Polyolefinfolie noch weiter zu verbessern, können sowohl die Basisschicht als auch die Deckschicht/en weitere Zusätze in einer jeweils wirksamen Menge enthalten, vorzugsweise Antistatika und/oder Gleitmittel und/oder Stabilisatoren und/oder Neutralisationsmittel. Alle Mengenangaben in der folgenden Ausführung in Gewichtsprozent (Gew.-%) beziehen sich jeweils auf die Schicht oder Schichten, der oder denen das Additiv zugesetzt sein kann.

Bevorzugte Antistatika sind Alkali-alkansulfonate, polyethermodifizierte, d. h. ethoxylierte und/oder propoxylierte Polydiorganosiloxane (Polydialkylsiloxane, Polyalkylphenylsiloxane und dergleichen) und/oder die im wesentlichen geradkettigen und gesättigten aliphatischen, tertiären Amine mit einem aliphatischen Rest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit ω -Hydroxy-(C_1 - C_4)-alkyl-Gruppen substituiert sind, wobei N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkylamine mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest besonders geeignet sind. Die wirksame Menge an Antistatikum liegt im Bereich von $0,05$ bis $0,3\text{ Gew.-%}$.

Gleitmittel sind höhere aliphatische Säureamide, höhere aliphatische Säureester, Wachse und Metallseifen sowie Polydimethylsiloxane. Die wirksame Menge an Gleitmittel liegt im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%. Besonders geeignet ist der Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden im Bereich von 0,15 bis 0,25 Gew.-% in der Basisschicht und/oder den Deckschichten. Ein insbesondere geeignetes aliphatisches Säureamid ist Erucasäureamid. Der Zusatz von Polydimethylsiloxanen ist im Bereich von 0,3 bis 2,0 Gew.-% bevorzugt, insbesondere Polydimethylsiloxane mit einer Viskosität von 10 000 bis 1 000 000

Als Stabilisatoren können die üblichen stabilisierend wirkenden Verbindungen für Ethylen-, Propylen- und andere α -Olefinpolymere eingesetzt werden. Deren Zusatzmenge liegt zwischen 0,05 und 2 Gew.-%. Besonders geeignet sind phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-%, und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythryl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft. Weiterhin sind Erdalkalistearate und -carbonate in einer Zusatzmenge von 0,01 bis 0,05 Gew.-% bevorzugt, insbesondere Calciumstearat und/oder Calciumcarbonat mit einer mittleren Teilchengröße von kleiner 0,1 mm, vorzugsweise 0,03 bis 0,07 mm, einer absoluten Teilchengröße von kleiner 5 μ m und einer spezifischen Oberfläche von mindestens 40 m²/g.

Im Rahmen der Untersuchungen zu der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß die Folie auch bei der Anwendung von Photoresists eingesetzt werden kann. Photoresistschichten werden üblicherweise auf ein geeignetes Folienmaterial aufgetragen und mit diesem Träger aufgewickelt. In manchen Fällen ist die Haftung zwischen der Trägerfolie und der aufgetragenen Photoresistschicht zu

groß, so daß Probleme beim Abwickeln und der Weiterverarbeitung auftreten können. Es wurde gefunden, daß die vorstehend beschriebene Folie vorteilhaft als Trennfolie in den Wickel eingebracht werden kann, um ein Verkleben zwischen der Trägerfolie und der Photoresistschicht zu verhindern.

5

Zur Herstellung der Mehrschichtfolie nach dem an sich bekannten Coextrusionsverfahren wird so vorgegangen, daß die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse coextrudiert werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschließend biaxial gestreckt (orientiert), die biaxial gestreckte Folie thermofixiert und aufgewickelt wird.

10

Die biaxiale Streckung (Orientierung) kann simultan oder aufeinanderfolgend durchgeführt werden, wobei die aufeinanderfolgende biaxiale Streckung, bei der

15 zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird, bevorzugt ist.

15

Zunächst wird wie beim Coextrusionsverfahren üblich das Polymere oder die Polymermischung oder das Blend der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymeren enthalten sein können. Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

20

25

Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt, was zu einer Orientierung der Molekülketten führt. In Längsrichtung wird vorzugsweise 4:1 bis 7:1 und in Querrichtung vorzugsweise 8:1 bis 10:1 gestreckt. Das Längsstrecken wird man zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend

30 dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnelllaufender Walzen durchführen und das Querstrecken mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrah-

30

mens.

An die biaxiale Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,5 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 150 bis 160 °C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.

Es hat sich als besonders günstig erwiesen, die Abzugswalze oder -walzen, durch die die ausgepreßte Folie auch abgekühlt und verfestigt wird, durch einen Heiz-

von 10 bis 60 °C zu halten.

Darüber hinaus wird auch die biaxiale Streckung vorteilhafterweise bei erhöhter Temperatur der Folie durchgeführt, die Längsstreckung vorzugsweise bei 90 bis 140 °C und die Querstreckung vorzugsweise bei 150 bis 190 °C.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Keramik Kondensatoren, bei welchem die vorstehend beschriebene Folie erfindungsgemäß verwendet wird. Hierfür wird zunächst ein keramisches Ausgangsmaterial, im allgemeinen ein Keramikpulver, mit geeigneten Löse- und Bindemittel zu einer hochviskosen Masse verarbeitet. Geeignete keramische Materialien sind beispielsweise Metalloxide und/oder -titanate, z.B. Bariumtitanat, Magnesiumsilikat, Titandioxid, Wismutoxid sowie Mischungen derselben. Diese Keramiken zeichnen sich durch hohe Dielektrizitätskonstanten aus. Die hochviskose, keramische Beschichtungsmasse wird auf die glatte Oberfläche C der Folie aufgebracht und getrocknet. Anschließend wird die so beschichtete Folie aufgewickelt. Gegebenenfalls kann die keramische Oberfläche in einem weiteren Verarbeitungsschritt metallisiert werden. Abschließend wird die Folie von der Keramikschicht getrennt. Die so hergestellten keramischen Schichten werden dann in an sich bekannter Weise zu Keramik Kondensatoren weiterverarbeitet.

Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen noch näher erläutert.

Beispiel 1

- 5 Nach dem Coextrusionsverfahren wird aus einer Breitschlitzdüse bei einer Extrusionstemperatur von 250 °C eine Dreischichtfolie mit einem Schichtaufbau ABC extrudiert.

- 10 Die Basisschicht besteht im wesentlichen aus einem Propylenhomopolymerisat mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% und einem Schmelzpunkt von 163 °C. Der Schmelzflußindex des Propylen-Homopolymeren liegt bei 3,3 g/10 min bei 230 °C und 21,6 N Belastung (DIN 53 735, ISO 1133). Die Basisschicht enthält zur Stabilisierung 0,13 Gew.-% Pentaerythryl-Tetrakis-4-(3,5-ditertiärbutyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (@Irganox 1010) sowie als Neutralisationsmittel 0,06
- 15 Gew.-% Calciumstearat. Die Basisschicht enthält weiterhin 0,14 Gew.-% an N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-(C₁₀-C₂₀)-alkylamin (@Armostat 300) als Antistatikum und ein Erucasäureamid (Armoslip) in einer Menge von 0,2 Gew.-% als Gleitmittel.

- 20 Die Deckschichten A bestehen im wesentlichen aus einer Mischung aus 93 Gew.-% Propylenhomopolymer und 7 Gew.-% LDPE. Das Propylenhomopolymere hatte einen n-heptanlöslichen Anteil von 5 Gew.-% und einen Schmelzpunkt von 164 °C und einen Schmelzflußindex von 8,0 g/10 min bei 230 °C und 21,6 N Belastung (DIN 53 735, ISO 1133). Zur Stabilisierung enthielt das Propylenhomopolymer 0,05 Gew.-% Irgafos 168 (Tris(2,4-ditert-Butyl-Phenyl-phosphit) und 0,07 Gew.-%
- 25 Irganox 1010 sowie 0,06 Gew.-% Calciumstearat als Neutralisationsmittel. Das LDPE hatte einen Schmelzpunkt von 113 °C (DSC) und einen Schmelzflußindex von 0,85 g/10 min bei 190 °C und 21,6 N Belastung (DIN 53 735, ISO 1133) und eine Dichte 0,923 g/cm³.

- 30 Die Deckschicht C besteht im wesentlichen (d.h. ca. 100 Gew.-%) aus einem Propylenhomopolymer. Das Propylenhomopolymere hatte einen n-heptanlöslichen

HOECHST TRESPAPHAN GMBH

99/N 002

16

16.04.99

Anteil von 5 Gew.-% und einen Schmelzpunkt von 164 °C und einen Schmelzflußindex von 8,0 g/10 min bei 230 °C und 21,6 N Belastung (DIN 53 735, ISO 1133). Zur Stabilisierung enthielt das Propylenhomopolymer 0,05 Gew.-% Irgafos 168 (Tris(2,4- ditert- Butyl- Phenyl- phosphit) und 0,07 Gew.-% Irganox 1010 sowie 0,06 Gew.-% Calciumstearat als Neutralisationsmittel.

Die extrudierte Dreischichtfolie wird nach der Coextrusion über eine erste Abzugswalze und eine nachfolgende Abnahmewalze abgezogen und abgekühlt, anschließend vorgewärmt, längsgestreckt, über die entsprechenden Vorheizzone und Streckfelder, und schließlich quer- und längsgestreckt, wobei die folgenden Bedingungen gewählt wurden:

Extrusion:	Extrusionstemperatur 250 °C
	Temperatur der ersten Abzugswalze 35 °C
	Temperatur der Abnahmewalze 29 °C
Längsstreckung:	Vorheizzone T = 145 °C
	Streckwalze T = 145 °C
	Längsstreckung um den Faktor 4,6
Querstreckung:	Aufheizfelder T = 182 °C
	Streckfelder T = 162 °C
	Querstreckung um den Faktor 9,2
Fixierung:	Temperatur T = 120 °C

Die Folie ist ca. 45 µm dick, wobei die Basisschicht 43 µm und jede Deckschicht 1,0 µm Dicke hat.

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wird wiederholt. Gegenüber Beispiel 1 wurde nur die Zusammensetzung der Deckschicht A geändert. Die Deckschicht A bestand im wesentlichen aus dem im Beispiel 1 beschriebenen Deckschicht-Homopolymer. Zusätzlich enthielt die

Deckschicht 0,38 Gew.-% eines Antiblockmittel aus SiO_2 mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $4,8 \mu\text{m}$ (Sylobloc 45). Die Verfahrensbedingungen wurden im wesentlichen nicht geändert.

- 5 Die Folie nach dem erfindungsgemäßen Beispiel eignet sich hervorragend als Trägerfolie für die keramische Beschichtung. Die Folie läßt sich gut beschichten. Die keramische Schicht läßt sich nach der Trocknung sehr gut ablösen und weist eine glatte Oberfläche ohne Störstellen auf. Elektronenmikroskopische Aufnahmen lassen gut erkennen, daß die Oberfläche der Deckschicht A eine gleichmäßige
- 10 Rauigkeit aufweist, wohingegen die Oberfläche A der Folie gemäß Vergleichsbeispiel vereinzelte Partikel (Antiblockmittel) zeigt, die aus der Deckschicht herausragen. Die Erhebungen drücken sich in unerwünschter Weise auf die gegenüberliegende Seite bis in die Oberfläche der keramischen Beschichtung durch. Hierbei entstehen nachteilige Störstellen in der keramischen
- 15 Schicht.

In der nachstehenden Tabelle sind die übrigen Eigenschaften der Polyolefinfolien des Beispiels und Vergleichsbeispiels zusammengefaßt.

Tabelle 1

Folieneigenschaft	Einheit	Beispiel	Vergleichsbeispiel
E-Modul längs	N/mm ²	2186	2349
E-Modul quer	N/mm ²	4701	4659
Reißfestigkeit längs	N/mm ²	148	131
Reißfestigkeit quer	N/mm ²	358	306
Reißdehnung längs	%	282	288
Reißdehnung quer	%	54	45
Rauheit Rz Oberfläche der Deckschicht A	µm	0,56	0,72
Rauheit Rz Oberfläche der Deckschicht C	µm	0,3	0,33
Rauheit Rmax Oberfläche der Deckschicht A	µm	0,64	1,41
Rauheit Rmax Oberfläche der Deckschicht C	µm	0,37	0,41
Gleitreibung A gegen C		0,33	0,45

5

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:

10

Schmelzflußindex

DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C.

Schmelzpunkt

DSC-Messung, Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 °C/min.

Rauhigkeit

Die Rauhigkeit wurde als Rz- und Rmax-Wert in Anlehnung an DIN 4768 bei
5 einem cut-off von 2,5mm bestimmt.

Reibung

Die Gleitreibung wurde in Anlehnung an DIN 53 375 bei 23°C bestimmt.

E-Modul

Der E-Modul wird frühestens 10 Tage nach der Produktion gemäß EN ISO 521-1
10 an einer Probe einer Größe von 15*100 mm² bestimmt.

Reißfestigkeit, Reißdehnung

Die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden gemäß EN ISO 521-1 an einer
15 Probengröße von 15*100 mm² bestimmt.

Schrumpf:

Die Längs- und Querschrumpfwerte beziehen sich auf die jeweilige Längen-
ausdehnung der Folie (längs L₀ und quer Q₀) vor dem Schrumpfprozeß. Die
Längsrichtung ist die Maschinenrichtung, als Querrichtung wird entsprechend
die Richtung quer zum Maschinenlauf definiert. Der Probekörper von 10*10cm²
wird im Umluftofen bei der jeweiligen Temperatur (von 100 bis 140°C) über eine
Dauer von 15 min geschrumpft. Anschließend werden die verbliebenen
25 Längenausdehnungen des Probekörpers längs und quer erneut bestimmt (L₁
und Q₁). Als Schrumpf in % wird dann die Differenz der ermittelten
Längenausdehnungen im Verhältnis zur ursprünglichen Länge L₀ und Q₀ mal
100 angegeben.

30

$$\text{Langsschrumpf } L_s [\%] = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100 [\%]$$

$$\text{Querschrumpfung } Q_s[\%] = \frac{Q_o - Q_l}{Q_o} * 100[\%]$$

5 Diese Bestimmungsmethode für den Längs- und Querschrumpfung entspricht DIN 40634.

Dichte

Die Dichte wird nach DIN 53479, Verfahren A, bestimmt

Patentansprüche

1. Verwendung einer polyolefinischen, orientierten Mehrschichtfolie als Trägerfolie bei der Herstellung eines Keramikkondensators, dadurch gekennzeichnet, daß

- die Mehrschichtfolie aus einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht A besteht, wobei die Deckschicht A ein Propylenpolymeres und mindestens ein unverträgliches Polyolefin enthält, und daß das unverträgliche Polyolefin ein LDPE, HDPE, MDPE, Ethylen-Propylen-Copolymere oder ein Cyclolefinpolymer oder ein syndiotaktisches Polymer ist und
- die Oberfläche der Deckschicht A einer größere Rauheit als die gegenüberliegende Oberfläche der Folie aufweist und
- die Folie mit einer keramischen Beschichtung auf der glatteren Oberfläche der Folie versehen wird und diese Beschichtung getrocknet und anschließend von der Trägerfolie getrennt wird.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht A kein partikelförmiges Antiblockmittel enthält.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine zweite Deckschicht C aufweist und die Oberfläche dieser Deckschicht C die glattere Folienoberfläche bildet.

4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht C im wesentlichen aus einem Propylenhomopolymeren besteht und kein Antiblockmittel enthält.

5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht A das Propylenpolymere in einer Menge von 70 bis 99,5 Gew.-% und das unverträgliche Polyolefin in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-% enthält.

6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einer Keramikschiicht beschichtete Folie auf der Oberfläche der Keramikschiicht mit einer Metallschiicht versehen wird

7. Keramikkondensator hergestellt mittels einer Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.

8. Verwendung einer polyolefinischen, orientierten Mehrschichtfolie als Trennfolie bei der Herstellung von Photoresistschichten, dadurch gekennzeichnet, daß

- die Mehrschichtfolie aus einer Basisschiicht und mindestens einer Deckschiicht A besteht, wobei die Deckschiicht A ein Propylenpolymere und mindestens ein unverträgliches Polyolefin enthält, und daß das unverträgliche Polyolefin ein LDPE, HDPE, MDPE, Ethylen-Propylen-Copolymere oder ein Cyclolefinpolymer oder ein syndiotaktisches Polymer ist und
- die Oberfläche der Deckschiicht A einer größere Rauheit als die gegenüberliegende Oberfläche der Folie aufweist und
- die Folie als Trennfolie mit ihrer glatteren Oberfläche mit der Photoresistschiicht in Kontakt gebracht wird.